レーザーアブレーションによる固体表面の 除去，清浄化プロセス

佐藤 俊一*・清水 幸喜*

(受理1997年2月3日，掲載決定1997年3月1日)

Surface Etching and Cleaning Processes of Solid-State Materials by Laser Ablation

Shunichi SATO and Kouki SHIMIZU

(Laser Laboratory, Institute of Research & Innovation, 1201, Takada, Kashiwa-shi, Chiba)

(Received February 3, 1997, Accepted March 1, 1997)

1. はじめに

様々な産業分野において，切断や溶接などのいわゆるレーザー加工技術の導入が進展しているが，最近新しい応用としてアブレーション加工が注目されている．後述するように，物体表面に高強度のレーザー光を照射すると，蒸発などのプロセスによりその表面層が除去される．簡単には，この現象をレーザーアブレーション (laser ablation) とよぶ．アブレーション加工の例は実は歴史が浅くなく，代表的なレーザー応用であるマーキング (刻字) やスクライビング，穴開けなどの各種微細加工も，その一種として位置付けることができる．しかしこれらが点状または線状の応用であるとするならば，本稿で取り上げるのは言わば面の応用である．すなわち，物体の表面層や皮膜，さらには付着汚染物などをレーザーアブレーションにより二次元的に除去するもので，様々な応用が可能である．ここではこれらのプロセスの原理と特徴，いくつかの基礎データ，応用例等につき紹介する．

なお光 (レーザーを含む) による表面クリーニング (エッチング) 技術に関しては，半導体製造分野において膨大な研究があるが^{1,2)}，そこで対象となるエッチング深さは高々数10 nm 程度でミクロ的なものである．ここで取り扱うのは除去深さとして最大数100 μm に及ぶものが含まれ，マクロ的エッチングプロセスと言えよう．

2. 原理および特徴

物質表面に高強度のレーザー光が照射されるとそのエネルギーの一部が吸収され，表面層の構成物質が急速に加熱または励起されて，分子やイオン等の粒子，クラスター，溶滴，固体片等の形態で瞬時に放出される．これらの現象を総称してレーザーアブレーションと言う．このアブレーションの特性は，対象物質の物性とレーザー光の照射条件に大きく影響されるが，照射条件としては特にレーザー光の波長と照射エネルギー密度 (フルエンス) が重要なパラメータである．光の表面吸収 (フレネル吸収という) は波長依存性が大きく，その傾向は材料により大きく異なる (金属の場合は一般に波長が短くなるに従い増大)．またフルエンスがある程度高くなるとプラズマが誘起されるが，そのプラズマ中を通過するレーザー光は逆制動放射と呼ばれる過程により吸収され，その吸収係数が波長依存性を示す (一般に長波長側で)．従って効率の良い除去プロセスを得るためには，対象材料に応じてこれらのパラメータを選定する必要がある．

物質表面層を除去する従来技術としては化学処理と機械研磨が一般的であるが，レーザーアブレーションによる表面除去プロセスは，これらの従来技術と比較し次のような特徴を有する．

- ① 乾式プロセスで，溶剤や研磨剤が不要であることから廃棄物の発生量が少なく，環境負荷が小さい．
- ② 非接触，無反力プロセスであるため自動化が容易

* 財団法人産業創造研究所 (〒277 柏市高田1201)

である。また遠隔操作も可能である。

- ③ 局所的、選択的な適用が可能である。
- ④ 金属やその酸化物、コンクリート、ガラス、プラスチック、布等の非金属、また塗装などの皮膜や油などの付着物等、適用可能な物質の種類が極めて多い。
- ⑤ 母材（下地）への影響が少ない。また逆に除去表面を改質する（例えば耐食膜を形成する）ことが可能である。

3. 装 置

効率的なアブレーションプロセスを得るためには、レーザー光源としてピークパワーの高いパルスレーザーの利用が適している。代表的なものとして発振波長の長い順に、10.6 μm TEA (Transversely Excited Atmospheric : 横方向励起大気圧動作) CO_2 レーザー、1.06 μm Nd:YAG レーザー、(紫外) エクシマレーザー等を挙げることができる。これらのレーザーは波長だけでなく、発振特性（エネルギーやパルス幅など）が異なるため、対象物質と目的とするプロセスに応じて選定を行なう。

このアブレーションによる表面除去に関して基礎的な実験を行う場合、装置の構成は概ね Fig. 1 のようになる。基本構成は単純で、レーザービームを例えば円筒面レンズにより線状に集光し試料を平行移動させながら二次元的に照射する。必要に応じ（例えば酸化防止のため）照射雰囲気制御のためにシールドガスを供給したり、発生する生成物（通常微粒子）を吸引しフィルタで捕集する。実際の実用においては対象物が大型であったり形状が複雑であったりする場合があり、そのような場合にはレーザービームのファイバー伝送の適用が有利である。

Fig. 1 Layout of typical experimental setup.

4. 適 用 例

上述したようにこのプロセスの適用材料は多種にわたるが、本稿でその全てに言及することは不可能である。ここでは金属とその酸化皮膜や塗装の除去を中心に、基礎データ、応用例の紹介を行う。

4.1 金属表面層の除去

パルス Nd:YAG レーザー（パルス幅 ~ 10 ns）によるステンレス鋼（SUS304）表面の除去特性につきいくつかの基礎データをを紹介する。

Fig. 2 は波長を基本波（1064 nm）、第2高調波（532 nm）、第3高調波（355 nm）の3通り変化させた場合の、除去深さのフルエンス依存性を示す³⁾。これより波長が短いほど除去深さが大きく、また閾値フルエンス（除去に必要な最小のフルエンス）が小さくなっていることがわかる。これは上述したように、波長が短くなるに従い表面吸収が増大するとともにプラズマ吸収が減少するため、レーザーエネルギーの材料への結合効率が増大するためと考えられる。この実験の範囲では除去深さは1 μm 以下であるが、Fig. 3 に示したように、照射ショット数を増大させるとより大きな除去深さを得ることができる。ここで除去深さはショット数に対してほぼ線形に増大しており、ショット数により除去深さを制御できることがわかる。この点もレーザーによる表面除去プロセスの一つの利点と言える。

Fig. 4 は SUS304 試料（表面酸洗い処理）にレーザーを照射した前後の試料表面の SEM 写真を示している。ここで照射前に見られる金属の結晶粒界が照射後は消失していることがわかる。これはレーザー照射により試料

Fig. 2 Etching characteristics of 304 stainless steel with the fundamental, 2nd harmonics, and 3rd harmonics beams of the Q-switched Nd:YAG laser³⁾.

Fig. 3 Maximum etching depth as a function of shot number of the Q-switched Nd:YAG laser.

表面が熔融し、その熔融層が急冷再凝固するために結晶が微細化または非晶質化しているものと推測される。但し照射部断面の SEM 観察によると熔融層は観測不能なほど薄く、また熱影響層も認められない。金属表面の粒界やマイクロクラックは腐食の起点となるため、これらが消失したことにより耐食性の向上が期待される。このようにレーザーアブレーションは、表面層の除去と同時に表面改質も行うような高付加価値プロセスの実現が可能である。

以上の結果では試料の極表面に熔融が発生しているが、その程度は照射条件によって変化する。Mommaらは超短パルス光を用いた場合、熔融層のほとんど無い照射面が得られることを報告している⁴⁾。

4.2 金属酸化皮膜の除去

4.2.1 アルミニウム合金の自然酸化皮膜（汚染層）の除去

近年、各種真空容器の構造材に軽量のアルミニウム合金が利用されるようになってきた。これは EX 加工 (Ar 雰囲気特殊押し出し技術) など、清浄な表面が得られるアルミニウム合金の加工技術が開発されたことが背景にあるが、超高真空の達成には自然酸化皮膜中の汚染物質をさらに除去する必要がある。北側らはこの自然酸化皮膜（汚染層）の除去にレーザーを適用し、その有効性を実証した⁵⁾。レーザーとして KrF エキシマレーザーと Nd:YAG レーザーの 2 種を使用し、前者で良好な結果を得ている。Fig. 5 に試料 (EX 加工材) の表面写真を示す。照射部は汚染層が除去され母材の結晶粒界が観察されている。表面組成のオージェ分析を行った結果 (Fig. 6), 汚染物質である炭素の濃度がレーザー洗浄により劇的に減少していることがわかる。

(a)

(b)

Fig. 4 SEM photographs of the acid-pretreated 304 stainless steel samples. (a) Before laser irradiation. (b) After laser irradiation with the Q-switched Nd:YAG laser.

Fig. 5 Photograph of the excimer-laser-cleaned aluminum alloy surface (after A. Kitagawa et al.)⁵⁾.

4.2.2 アルミニウム合金の陽極酸化皮膜の除去

アルミニウム合金の多くは、耐食性の向上や美観確保

(a)

(b)

Fig. 6 Surface analysis results by Auger electron spectroscopy. (a) Before laser irradiation. (b) After excimer laser irradiation (after A. Kitagawa et al.)⁵⁾.

の目的で陽極酸化皮膜を付与して使用されている。しかしこの皮膜は導電性が低いため、通常の溶接法（アーク溶接）が適用できないという問題がある。そこで溶接の前処理や電気接点確保の手段としてレーザーアブレーションの適用につき検討を行った。Fig. 7 にパルス Nd:YAG レーザーを照射した陽極酸化皮膜（黒色）付与 Al-Mg-Mn 合金 (A5083) 試料の表面写真を示す。ここで皮膜厚さは約 $10\ \mu\text{m}$ で封孔処理されている。レーザー照射面の EPMA 分析した結果、酸素濃度はバックグラウンドレベル近くに低下しており、皮膜はほぼ完全に除去されていることがわかった。またこの処理を行った試料につき溶接試験を行った結果、欠陥の無い良好な溶融部が得られることがわかった⁶⁾。

4.2.3 ステンレス鋼高温酸化皮膜（原子炉模擬腐食膜）の除去

レーザーアブレーションによる皮膜除去の有望な応用に、原子力分野における除染がある。現在、化学除染、

Fig. 7 Photograph of the black anodized aluminum alloy surface treated with the Q-switched Nd:YAG laser.

Fig. 8 SEM photograph of the surface of the nuclear-reactor-simulated stainless steel corrosion film treated with the Q-switched Nd:YAG laser.

電解研磨、ブラスト法等が適用されているが、何れも溶剤や研磨材を使用するため大量の二次廃棄物が発生するという問題がある。レーザー法は二次生成物の発生量が非常に少ないばかりでなく、従来法では除染困難な狭陰部への適用も可能なことから、最近研究が活発化している^{3,7,8)}。

Fig. 8 に炉水条件を模擬して作製したステンレス鋼酸化皮膜試料の表面 SEM 写真を示す。レーザー照射部は酸化物粒子が無くなっており、XPS 等による表面分析の結果でも、酸化皮膜が効率よく除去されていることが確認されている。今後実際の放射性汚染物質を用いた適用性評価試験も進んで行くものと思われる。

4.3 塗装の除去

レーザーによる表面除去応用で比較的古くから研究されているものに塗装除去 (Laser paint stripping) があり⁹⁻¹¹⁾、航空機などで一部実用化されている¹²⁾。航空機は、メンテナンスのため数年に一度全ての塗装を剥がす作業が行われているが、その作業量は膨大である。現

Fig. 9 Surface profile of the painted aluminum alloy treated with the Q-switched Nd:YAG laser.

在適用されているのは化学処理やプラスト法であるが、人的負担が大きく、また大量の廃液が発生するなど環境負荷も大きい。そこでレーザーによる自動あるいは半自動の塗装除去システムの開発が進められてきた。

この応用においては、母材金属へ影響を与えないことが重要である。プラスト法では母材損傷がしばしば問題となり、また化学処理でもブラッシング等が併用されるため同様の問題がある。レーザーによる除去プロセスは、Fig. 2にも示されているように閾値が存在する。従ってフルエンスが塗装の除去閾値より大、母材金属の除去閾値より小となる条件でレーザー照射を行えば、原理上、母材に影響を与えることなく塗装のみを選択的に除去することができる。Fig. 9に、アルミニウム合金上の厚さ約125 μm の塗装をレーザー除去した試料の表面プロフィールを示す。表面分析結果より塗装はほぼ完全に除去されており、照射部の母材金属の表面粗さ (R_z) は約3 μm で、元の母材表面粗さと同等であることがわかった。

4.4 各種応用

以上基礎データとともに、一部具体的な応用例についても紹介した。この中で真空技術と直接関係のあるものは、超高真空容器用アルミニウム合金の表面洗浄である。また一部実用化しているものに航空機の塗装除去（レーダードームの塗装除去）がある。ここでは取り上げなかったが、他の実用例として歴史建造物や彫刻、絵画など美術品の表面クリーニングがある¹³⁾。また研究途上の応用技術として、被覆材の溶接前処理、原子力分野における除染を紹介した。その他適用対象は非常に広く、報告例があるものだけで光学部品の表面クリーニン

グ¹⁴⁾、リサイクルを目的とした複写機ローラーの再生¹⁵⁾、コンクリートの表面剥離¹⁶⁾などがある。

5. おわりに

以上、レーザーアブレーションによる表面除去、表面清浄化技術に関し、原理および特徴、基礎データ、応用例等につき紹介した。その適用範囲は広汎で、今後も様々な新しい応用プロセスが創出されていくものと期待される。レーザー応用では常に経済性の問題が浮上するが、最近安価で高性能な固体レーザーが市販されるようになり、これらの利用がシステムの低価格化を可能にして行くと考えられる。また定形の対象物は自動化が容易なため実用化に有利であろう。環境負荷の低減や、リサイクルなど省資源につながる応用も少なくなく、関連技術の今後の発展が期待される。

【文 献】

- 1) 最新洗浄技術総覧, p. 225 (産業技術サービスセンター, 1996)。
- 2) 佐藤泰久, 杉野林志, 奥野昌樹, 伊藤隆司: Oplus E 137, 80 (1991)。
- 3) S. Sato, K. Shimizu, Y. Takashima and Y. Soman: submitted to T. IEE Japan.
- 4) C. Momma, B. N. Chichkov, S. Nolte, F. von Alvensleben, A. Tunnerman, H. Welling and B. Wellegehausen: Opt. Commun. 129, 134 (1996)。
- 5) 北側彰一, 小村明夫, 中島宏幸, 竹本 正, 松縄朗: 第39回レーザー熱加工研究会論文集, 61 (1996)。
- 6) 佐藤俊一, 高橋邦充, 惣万芳人: レーザー学会学術講演会第17回年次大会講演予稿集, 147 (1997)。
- 7) H. M. Pang, D. Baldwin and M. C. Edelson: LEOS '92 Conference Proceedings, 150 (1992)。
- 8) N. S. Cannon and D. J. Fleisher: presented at LASERS '93 (Dec. 1993, Lake Tahoe)。
- 9) J. D. Head and J. P. Niedzielski: AD-A249 233 (1991)。
- 10) J. S. Foley: Metal Finishing, May 1992, 48.
- 11) K. Liu and E. Garmire: Appl. Opt. 34, 4409 (1995)。
- 12) Industrial Laser Review: April 1996, 6.
- 13) E. Hontzopoulos, C. Fotakis and M. Doulgeridis: SPIE 1810, 748 (1992)。
- 14) V. G. Pierce: SPIE 1329, 134 (1990)。
- 15) 日経産業新聞: 1995. 10. 25.
- 16) 鎌田博文, 三森武男, 立岩正明, 杉本賢司: レーザー研究 24, 182 (1996)。